

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46	C 4 G 0 3 1
H 0 1 B 3/12	3 0 4	H 0 1 B 3/12	3 0 4 5 E 0 0 1
	3 2 5		3 2 5 5 G 3 0 3
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-580830 (P2001-580830)
 (86) (22) 出願日 平成12年8月30日 (2000.8.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年12月28日 (2001.12.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR 00/00984
 (87) 国際公開番号 WO 01/083395
 (87) 国際公開日 平成13年11月8日 (2001.11.8)
 (31) 優先権主張番号 2000-23676
 (32) 優先日 平成12年5月3日 (2000.5.3)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, IN, JP, US

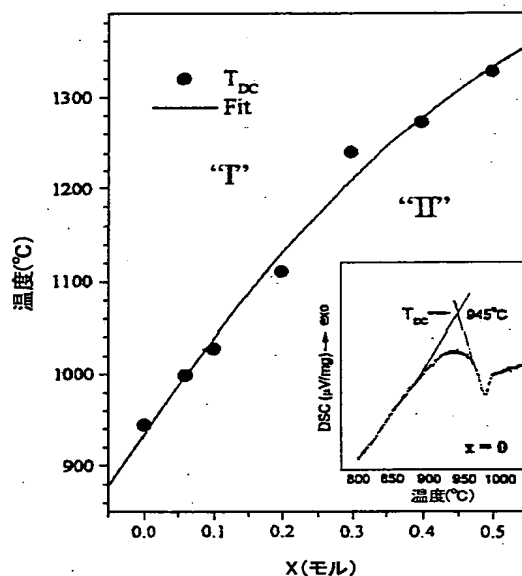
(71) 出願人 コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー
 大韓民国, ソウル 136-130, スンブーク, ハウォルコックードン 39-1
 (72) 発明者 キム, ヨーン・ホー
 大韓民国, ソウル 139-242, ノウンーク, コンヌン・2ードン, タヌン・ウースン・アパート 6-803
 (72) 発明者 キム, ヒョウ・タイ
 大韓民国, ソウル 136-791, スンブーク, ハウォルゴクードン, 39-1, キスト・ドミトリ 36
 (74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温焼結低損失高周波用誘電体セラミックス組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

低温で焼結する低損失高周波用誘電体セラミックス組成物及びその製造方法であって、特に、従来の高周波用セラミックス組成物に比べて、優れた誘電特性、たとえば著しい低温焼結温度、高品質係数と高誘電率および安定した温度係数、並びに組成によって変化する温度補償特性が、低価格の材料、たとえば、 $ZnO-MO$ (M は Mg 、 Co 、 Ni) - TiO_2 を用いて実現できることを特徴とする。加えて、内部電極として、 Ag 、 Cu 、もしくはこれらの合金、または Ag/Pd 合金を使用することができる。したがって、本発明の組成物は、あらゆる種類の高周波用素子、たとえば積層チップキャパシター、積層チップフィルター、積層チップキャパシター/インダクター複合素子およびモジュール、低温焼結基板、共振器またはフィルターおよびセラミックアンテナ用の誘電体材料として使用することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(Zn_{1-x}M_x)TiO_3$ と $yTiO_2$ （ここでMは、Mg、CoまたはNiからなる群から選択される一種）とを組み合わせた高周波誘電体セラミックス組成物であって、

xが、Mgの場合、 $0 \leq x \leq 0.55$ 、Coの場合、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、Niの場合、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、

yが、 $0 \leq y \leq 0.6$ であり、かつ

前記組成物が、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種の焼結助剤を含み、前記 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下であることを特徴とする高周波用誘電体セラミックス組成物。

【請求項2】 高周波用誘電体セラミックスの製造方法であって、

ZnO と MO （ここで MO は、 MgO 、 CoO または NiO からなる群から選択される一種）と TiO_2 との原料粉末を、 $(Zn_{1-x}M_x)TiO_3$ と $yTiO_2$ （ここでMは、Mg、Co、Niからなる群から選択される一種であり、xは、Mgの場合 $0 \leq x \leq 0.55$ 、Coの場合 $0 \leq x \leq 1$ 、Niの場合 $0 \leq x \leq 1$ であり、yは、 $0 \leq y \leq 0.6$ である）の組成範囲に称量し、混合し、乾燥して混合物を得る工程と、

前記混合物を $850 \sim 950^\circ C$ で仮焼して仮焼粉末を得る工程と、

前記仮焼粉末に、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種であり、前記 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下である焼結助剤を添加し混合し、前記添加混合した粉末を粉碎して粉碎粉末を得る工程と、

前記粉碎粉末を成形体に成形する工程と、

前記成形体を $800 \sim 925^\circ C$ で焼結して焼結体を得る工程とを含み、次いで

前記焼結体の相分解温度よりも低い温度領域で $(Zn_{1-x}M_x)TiO_3$ を仮焼

して、長菱面六方晶相の単一相 ($Zn_{1-x}M_x$) TiO_3 (ここでMは上記と同義) を得る工程を含むことを特徴とする高周波用誘電体セラミックス組成物の製造方法。

【請求項3】 前記成形体の成形が、PVAバインダーを添加した水溶液を前記粉碎粉末に噴霧して、粗粒にした後、圧力を加えて行う工程である、請求項2記載の高周波用誘電体セラミックス組成物の製造方法。

【請求項4】 前記成形体の成形が、さらに前記成形体を300～500℃で所定時間保持してバインダーを除去する工程を含む、請求項2記載の高周波用誘電体セラミックス組成物の製造方法。

【請求項5】 前記 ($Zn_{1-x}M_x$) TiO_3 をまず仮焼きし、次いで前記仮焼きした ($Zn_{1-x}M_x$) TiO_3 に、前記 $yTiO_2$ ($0 \leq y \leq 0.6$) と前記焼結助剤とを添加して焼結する、請求項2記載の高周波用誘電体セラミックス組成物の製造方法。

【請求項6】 ($Zn_{1-a}Mg_{1-b}Co_{1-c}Ni_{1-d}$) TiO_3 と $yTiO_2$ とを組み合わせたセラミックス組成物であって、

前記 a 、 b 、 c 、 d が、各々 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ であり、

y が、 $0 \leq y \leq 0.6$ を満たし、かつ

B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種の焼結助剤を含み、前記 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下であることを特徴とする高周波用誘電体セラミックス組成物。

【請求項7】 請求項1記載の誘電体組成物を用いて製造した積層チップキャパシター、積層チップフィルター、積層チップキャパシターインダクター複合素子およびモジュール、低温焼結基板、共振器またはフィルターおよびセラミックアンテナ用高周波用素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、積層チップキャパシター、積層チップフィルタ、積層チップキャパシターインダクター複合素子及びモジュール、低温焼結基板、共振器またはフィルタ及びセラミックアンテナ等の各種の高周波用素子の製造に使われる低温焼結低損失高周波誘電体セラミックス組成物及びその製造方法に高周波用誘電体セラミックス組成物に関する。

【0002】

背景技術

近年、移動電話および衛星通信の急速な発展に伴い、高周波集積回路、または誘電体共振器の材料として、高周波用誘電体セラミックスに対する需要がますます増えている。高周波用の誘電体セラミックスの主要特性としては、高誘電率 (ϵ_r) および高品質係数 (Q)、共振周波数の温度係数 (τ_f) の制御性および安定性等が要求される。

【0003】

従来の代表的な高周波用誘電体組成物としては、 $(Zr, Sn)TiO_4$ 系、 $BaO-TiO_2$ 系、 $(Mg, Ca)TiO_3$ 系、 Ba ペロブスカイト系としての $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 、 $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 、 $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ などが挙げられる。しかし、これらの組成物は、たいていの場合1, 300~1, 500℃の高温でのみ焼結が可能である、かつ相合成が容易でない、誘電率が低い、または高価の原料を使用しなければならない等の不都合があった。

【0004】

さらに、最近、携帯用情報通信機器の発達に伴い、積層チップ型高周波素子 (multilayer chip high frequency devices) や低温同時焼結セラミックス (low temperature co-firing ceramics : LTCC) からなる各種基板、および複合チップモジュール (multi-chip module : MCM) に関する低温焼結高性能高周波用セラミックスの研究および開発が行われている。しかし、これらのセラミックスの大

半は、低温で焼結されると、緻密化が不十分であり、焼結助剤の添加による誘電率の低下、品質係数の低下および温度係数の変化等、高周波用のセラミックスに要求される特性が大きく低下するという問題があった。

【0005】

また、高周波伝達損失の少ない銀 (A g) または銅 (C u) の導体の同時焼結が可能な低温焼結用高周波誘電体セラミックに対する研究および開発は、極めて稀であった。

【0006】

発明の開示

従って、本発明は、非常に低い温度でも焼結が可能であり、かつ高品質係数、高誘電率、温度係数の安定性および組成によって多様な温度補償特性を有する、優れた高周波誘電特性を有する誘電体セラミックス組成物を、低価格の原料で実現することを目的とする。

【0007】

本発明はさらに、内部電極として、A g、C u、もしくはこれらの合金、またはA g / P d合金を使用することができ、各種高周波用素子、即ち積層チップキャパシター、積層チップフィルター、積層チップキャパシター／インダクター複合素子、並びに低温焼結基板、共振器、フィルター、またはセラミックアンテナとして使用することができる誘電体セラミックス組成物を提供することを目的とする。

【0008】

上記目的を達成するために、本発明は、1モルの $(Zn_{1-x}M_x)TiO_3$ と $yTiO_2$ ($0 \leq y \leq 0.6$) とに、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種の焼結助剤を、前記 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下の範囲で添加して、 $800 \sim 925^\circ C$ の低温で焼結することを特徴とする誘電体セラミックス組成物およびその製造方法、並びにこれを利用した高周波用誘電体セラミックス素子を提供するものである。ここで、Mは、Mg、Co、Niの中から選ばれた一

種であり、 x は、Mgの場合 $0 \leq x \leq 0.55$ 、Coの場合 $0 \leq x \leq 1$ 、Niの場合 $0 \leq x \leq 1$ である。

【0009】

発明を実施するための最良の形態

以下に図面を参照して本発明を説明する。

【0010】

本発明は、従来の誘電体セラミック組成物に比して、非常に低い焼結温度（800～925℃）で、高品質係数（ $Q \times f = 12,000 \sim 84,000 \text{ GHz}$ ）、高誘電率（ $16 \leq \epsilon_r \leq 32$ ）および温度係数の安定性が得られると共に、組成によって多様な温度補償特性（ $\tau_f = -52 \sim +104 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ ）を有する、高周波誘電特性に優れた誘電体セラミックス組成物を、ZnO、MgO、CoO、NiO、TiO₂などのような低価格の原料で実現することができることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の高周波誘電体セラミック組成物は、内部電極として、Ag、Cu、もしくはこれらの合金、またはAg/Pd合金を使用することができ、各種高周波用素子、即ち積層チップキャパシター、積層チップフィルター、積層チップキャパシター／インダクター複合素子および低温焼結基板、共振器、およびフィルターまたはセラミックアンテナとして提供することができる。

【0012】

特に、本発明による低温焼結組成物は、従来の誘電体セラミックス組成物よりも数倍以上の、即ち従来の高温焼結組成物に近い品質係数を有し、さらに請求の範囲の組成物において、従来のものに比べて、優れた高周波特性を有する組成物がほぼ無限の組み合わせで得られるので、極めて優れている。

【0013】

ZnTiO₃（結晶構造が長菱面体対称を有する）は、945℃以上でZn₂TiO₄（立法晶対称）とTiO₂（ルチル）とに相分解する（Phase Diagrams for Ceramist、Fig.303、System ZnO-TiO₂ by Dulin and Rase を参照されたい）ので、製造するのが難しい。純粋なZnTiO₃を得るためには、相合成および焼結

は、945℃以下の温度で行なわなければならない。しかし、本発明の予備実験から、X線回折によって確認したところ、相分解は、実際には925℃付近で始まることがわかり、熱処理は925℃以下でしなければならないことが確認された。

【0014】

本発明の一実施態様では、前記の課題を解決するために、 ABO_3 型イルメナイト相セラミックスを構成するA-siteの陽イオンである Zn^{2+} を、 Mg^{2+} に置換し(0.55モルまで)、 $ZnTiO_3$ の熱的安定化温度を高温領域まで拡大する(図1参照)ことによって、製造工程範囲を広げることができると共に、高周波誘電特性をより一層向上させた。

【0015】

図1は、 $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ の相分解温度をMgの置換量によって示す。領域 $x=0$ の場合、 $ZnTiO_3$ は945℃で分解し、またMgの置換により、分解温度が高温側にシフトすることから、945℃以上でも $(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ 固溶体単一相を容易に合成または焼結することができる。従って、図1の「領域II」の範囲内では、容易に単一相が得られるので、この領域が本発明の相合成領域となる。

【0016】

【実施例】

以下、本発明による高周波用誘電体セラミックス組成物の代表的な実施例について詳述する。

【0017】

本発明の主要な組成として、まず ZnO 、 MO (ここで、 MO は、 MgO 、 CoO または NiO)および TiO_2 (純度99%超)の原料粉末(平均粒径 $1\mu m$)を、 $(Zn_{1-x}Mx)TiO_3$ と $yTiO_2$ (ここで、 M は、 Mg 、 Co 、 Ni 中から選ばれる一種であり、 x は Mg の場合 $0 \leq x \leq 0.55$ 、 Co の場合 $0 \leq x \leq 1$ 、 Ni の場合 $0 \leq x \leq 1$ の範囲、 y は $0 \leq y \leq 0.6$)の組成範囲で称量した後、湿式ボールミルで混合し、120℃で乾燥させ、温度850～950℃で4時間仮焼して合成した。

【0018】

この仮焼粉末に、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種の焼結助剤を、前記 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下の範囲で添加し混合した。

【0019】

ここで酸化ホウ素としては、 B_2O_3 の他に、少量添加時の均一性向上のために、水溶性のホウ酸(H_3BO_3)も使用した。ホウ酸は、冷水(30℃)と温水(100℃)に対する溶解度(水100cc当たり)が、各々6.35および27.6 (Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., CRC Press, 1974-75年版参照)であるので、本発明の場合、冷水を使用した。冷水中の溶解度に該当する適量のホウ酸を冷水に入れ、まず水溶液を作製した後、この水溶液に、主組成、 $(Zn_{1-x}M_x)TiO_3$ と $yTiO_2$ 、焼結助剤を混合し、粉碎した。粉碎時には、スラリーの温度が、上昇するので(特に、高速遠心粉碎したときは、約45℃まで温度が上昇する)、より一層均一なものを得ることができる。

【0020】

SiO_2-K_2O ガラスは、 SiO_2 55~75重量%および K_2CO_3 25~45重量%を乳鉢で混合し、次いで1100~1200℃で熔融させ、脱イオン冷水で冷却させた後、24時間ボールミルで粉碎して、ガラス粉末を得た。X線回折の結果、非晶質相のガラスが得られたことが確認された。

【0021】

本発明は、925℃以下の低温焼結を目的とするので、組成物の粉末の粉碎は、サブミクロン以下の微粉末、すなわち平均粒径0.5μm以下を得るため、直径2mmの安定化ジルコニアボールを使用し、アトリションミル(attrition mill)で4時間粉碎するか、または直径1mmの微細安定化ジルコニアボールを使用し、5~10分間、高速遠心粉碎した。

【0022】

次に、乾燥させた粉碎粉末に、2重量%のPVAバインダーを添加した水溶液を噴霧し、約150μmの粗粒(granule)を形成した。次いで98MPaの圧力で

直径8mm、厚さ3.8mmのディスク状の試験片を成形した。成形した試験片は、300～500℃で3時間以上保持してバインダーを除去し、次に800～925℃で大気中で4時間焼結した。このときの昇温速度は、各々10℃/minである。焼結した試験片は、SiC研磨紙(#1, 500)で研磨し、試験片の直径に対する厚さの比が、約0.45になるようにした。

【0023】

高周波誘電特性は、ネットワーク分析器(HP8720C)を用いてTE₀₁₈モードで測定し、また誘電率はHakki-Coleman法で、品質係数はopen cavity法で、共振周波数の温度係数はinvar cavity法で、+20～+70℃の温度範囲で測定した。

【0024】

表1は、(Zn_{1-x}Mg_x)TiO₃ (ここで、 x は、 $0 \leq x \leq 0.55$)と y TiO₂ (ここで、 y は、 $0 \leq y \leq 0.6$)の組成物において、 $x=0.01$ 、 $y=0.2$ を主組成とし、これに、B₂O₃、H₃BO₃、またはH₃BO₃+SiO₂-K₂Oガラスを焼結助剤として添加した場合の高周波誘電特性を示す。

【0025】

この実施例において、800℃焼結体は、相対密度が約92%以上、875℃焼結体は約97%以上であった。実施例2～5と実施例6～10の比較では、B₂O₃よりも、ホウ酸(H₃BO₃)を添加する方が、品質係数が一層向上し、更に温度係数の焼結温度(800℃と875℃)による変化がより小さいことがわかった。これは、ホウ酸の均一性による効果であると考えられる。B₂O₃を添加する場合、約2重量%までは、添加量とともに焼結性が大きく向上し、それにより誘電率と品質係数も大きく増加する。しかし、温度係数は、B₂O₃添加量の増加とともに、ゼロに近づいた。従って表1の実施例において、 y 値を0.2より若干増加させ、焼結助剤の添加量を調節すると、温度係数が0に近い、優れた誘電特性が得られることが予測できる。即ち、本発明による高周波特性得るためには、TiO₂だけでなく焼結助剤の添加量を適切に調節する必要があり、この添加量の調節により多様な組成物が得られるようになる。

【0026】

【表1】

表1. $(\text{ZnO}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$) + 0.2TiO_2 + (B_2O_3 、 H_3BO_3 、または H_3BO_3 + SiO_2 - K_2O ガラス)組成で製造した誘電体共振器の高周波誘電特性

No	B_2O_3 (wt%)	H_3BO_3 (wt%)	SiO_2 - K_2O ガラス (wt%)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	誘電率 (ϵ_r)	品質係数 ($Q \times \text{fGHz}$)	温度係数 (τf : ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
1	-	-	-	800	13.8	22900	-22
				875	21.1	32400	-50
2	0.25	-	-	800	22.3	65700	-52
				875	26.9	78200	-48
3	0.50	-	-	800	23.0	54800	-43
				875	26.4	84600	-40
4	1.00	-	-	800	19.7	50100	-44
				875	26.5	80900	-33
5	2.00	-	-	800	19.6	44800	-29
				875	27.2	79300	-22
6	-	0.25	-	800	22.1	59800	-46
				875	27.0	84300	-43
7	-	0.50	-	800	20.2	50600	-44
				875	26.0	85200	-39
8	-	1.00	-	800	19.3	47700	-33
				875	26.3	81200	-34
9	-	2.00	-	800	19.5	45400	-40
				875	26.7	70100	-20
10	-	5.00	-	800	16.5	40000	-10
				875	25.1	60200	+20
11	-	0.50	0.50	800	19.5	58800	-43
				875	25.8	67200	-39
12	-	0.50	1.00	800	17.0	42400	-20
				875	23.6	58400	-38
13	-	0.50	2.00	800	16.7	26300	-17
				875	23.8	45100	-36
14	-	0.50	3.00	800	15.4	25000	-21
				875	24.1	36200	-29
15	-	0.50	5.00	800	13.7	19100	-19
				875	23.4	24500	-43

【0027】

表2に表す実施例は、 Mg と TiO_2 の量を、より一層増やした場合 ($x=0$)

55、 $y = 0.6$ ）の誘電特性を示す。

【0028】

【表2】

表2. $(\text{ZnO}_{0.45}\text{M}_{0.55})\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$) + 0.6TiO_2 + (B_2O_3 、 H_3BO_3 、または H_3BO_3 + SiO_2 - K_2O ガラス) 組成で製造した誘電体共振器の高周波誘電特性

No	B_2O_3 (wt%)	H_3BO_3 (wt%)	SiO_2 - K_2O ガラス (wt%)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	誘電率 (ϵ_r)	品質係数 ($Q \times \text{fGHz}$)	温度係数 (τ_f : ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
16	-	-	-	900	20.2	18300	+60
				925	24.3	20700	+56
17	0.25	-	-	900	26.9	19700	+54
				925	30.1	35300	+78
18	0.50	-	-	900	26.9	20300	+57
				925	29.5	44000	+65
19	1.00	-	-	900	26.0	22300	+51
				925	28.4	35300	+87
20	2.00	-	-	900	25.7	22400	+57
				925	28.6	30500	+79
21	-	0.25	-	900	27.3	23200	+72
				925	30.1	58900	+70
22	-	0.50	-	900	26.5	23000	+72
				925	29.3	46000	+86
23	-	1.00	-	900	25.3	23100	+55
				925	28.2	33400	+73
24	-	2.00	-	900	25.5	21700	+68
				925	28.1	27300	+88
25	-	5.00	-	900	23.7	21200	+75
				925	27.5	16600	+104
26	-	0.50	0.50	900	22.8	27900	+54
				925	26.8	22700	+79
27	-	0.50	1.00	900	24.2	29800	+46
				925	29.0	26800	+76
28	-	0.50	2.00	900	28.4	22300	+65
				925	32.0	17900	+71
29	-	0.50	3.00	900	28.9	27600	+49
				925	32.5	19500	+84
30	-	0.50	5.00	900	25.3	21200	+33
				925	28.2	11900	+53

【0029】

前記実施例では、すべてプラスの温度係数が得られた。ここで TiO_2 の量を適切に減らすことによって、温度係数0が得られることは言うまでもない。一方、 $x > 0.55$ では誘電率、品質係数が、本発明の組成物より大きく低下するとともに、高融点酸化物である Mg の量が多くなることにより低温での焼結性が低下する。

【0030】

表3に表す実施例は、表1と表2に基づいて、温度係数が0に近い、優れた誘電特性を有する組成の一例を表したものである。

【0031】

【表3】

表 3. $(\text{ZnO}_{0.70}\text{Mg}_{0.30})\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$) + 0.2TiO_2 + $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O})$ ガラス 組成で製造した誘電体共振器の高周波誘電特性

No	B_2O_3 (wt%)	$\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ガラス (wt%)	焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	誘電率 (ϵ_r)	品質係数 ($Q \times \text{fGHz}$)	温度係数 (τf : ppm/ $^{\circ}\text{C}$)
31	-	0.50	925	16.6	26900	-16
32	0.25	0.50	925	24.5	65300	-11
33	0.50	0.50	925	24.9	69700	-6
34	1.00	0.50	925	24.7	74700	-10
35	1.50	0.50	925	24.4	69000	-1
36	2.00	0.50	925	24.2	67300	-5
37	-	1.00	925	17.1	27200	-27
38	0.25	1.00	925	24.8	58500	-14
39	0.50	1.00	925	25.0	59200	-7
40	1.00	1.00	925	25.0	59300	-2
41	1.50	1.00	925	24.7	55400	0
42	2.00	1.00	925	24.5	55800	+1
43	-	2.00	925	18.3	20300	-14
44	0.25	2.00	925	25.1	52200	-9
45	0.50	2.00	925	25.2	52700	-4
46	1.00	2.00	925	25.0	55700	+5
47	1.50	2.00	925	25.3	48100	+2
48	2.00	2.00	925	24.9	50800	+14
49	-	3.00	900	17.6	25400	-24
50	0.25	3.00	900	21.9	33600	-20
51	0.50	3.00	900	23.8	39100	-10
52	1.00	3.00	900	25.6	38400	+17
53	1.50	3.00	900	25.6	44800	+20
54	2.00	3.00	900	25.5	42100	+26
55	-	5.00	900	19.5	19500	-17
56	0.25	5.00	900	21.8	27100	-20
57	0.50	5.00	900	22.8	30700	-32
58	1.00	5.00	900	23.9	31600	-11
59	1.50	5.00	900	25.0	36800	+24
60	2.00	5.00	900	25.1	37700	+31

【0032】

実施例 31～60 によると、2 重量%以内の B_2O_3 と $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ ガラス混合物の場合、誘電率約 24 以上、品質係数約 50,000 以上、温度係数 ± 30

ppm/℃の優れた誘電特性が得られた。

【0033】

表4は、 $(\text{ZnO}_{0.70}\text{Mg}_{0.30})\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$) + 0.2TiO_2 組成に対する B_2O_3 と H_3BO_3 の添加量の影響を表したものである。

【0034】

【表4】

表4. $(\text{ZnO}_{0.70}\text{Mg}_{0.30})\text{TiO}_3$ ($\text{M}=\text{Mg}$) + 0.2TiO_2 + (B_2O_3 または H_3BO_3)組成で製造した誘電体共振器の高周波誘電特性

No.	B_2O_3 (wt%)	H_3BO_3 (wt%)	焼成温度 (℃)	誘電率 (ϵ_r)	品質係数 ($Q \times \text{fGHz}$)	温度係数 (τ_f : ppm/℃)
61	-	-	900	19.3	51200	-31
			925	22.5	84400	-29
62	0.25	-	900	23.6	50000	-23
			925	25.7	86100	-16
63	0.50	-	900	22.8	44000	-23
			925	25.5	77400	-13
64	1.00	-	900	22.4	46300	-15
			925	25.2	78000	+1
65	2.00	-	900	23.1	56600	0
			925	25.8	87600	-1
66	-	0.25	900	23.5	52000	-16
			925	25.3	84300	-15
67	-	0.50	900	23.6	46200	-6
			925	25.3	81700	-7
68	-	1.00	900	23.6	53700	-10
			925	25.2	79300	-5
69	-	2.00	900	24.5	56600	-12
			925	26.1	77200	-7
70	-	5.00	900	16.5	40000	-4
			925	25.1	60200	-4

【0035】

実施例62～65と実施例66～69を比較すると、 B_2O_3 よりも H_3BO_3 を添加した場合に、誘電率と品質係数がより高く、特に、焼結温度による温度係数の安定性に優れている本発明の効果が得られた。

【0036】

本発明では、 $(Zn_{1-a}Mg_{1-b}Co_{1-c}Ni_{1-d})TiO_3$ （ここで a 、 b 、 c 、 d は、それぞれ $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ および $0 \leq d \leq 1$ である）と、 $yTiO_2$ （ここで y は、 $0 \leq y \leq 0.6$ ）を主組成として、これに、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラス、 B_2O_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物、および H_3BO_3 と SiO_2-K_2O ガラスの混合物からなる群から選択される一種の焼結助剤を、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2-K_2O ガラスの含有量が各々0重量%超5重量%以下の範囲で添加することにより、高周波誘電体セラミックス組成物に製造することも可能である。

【0037】

産業上の利用可能性

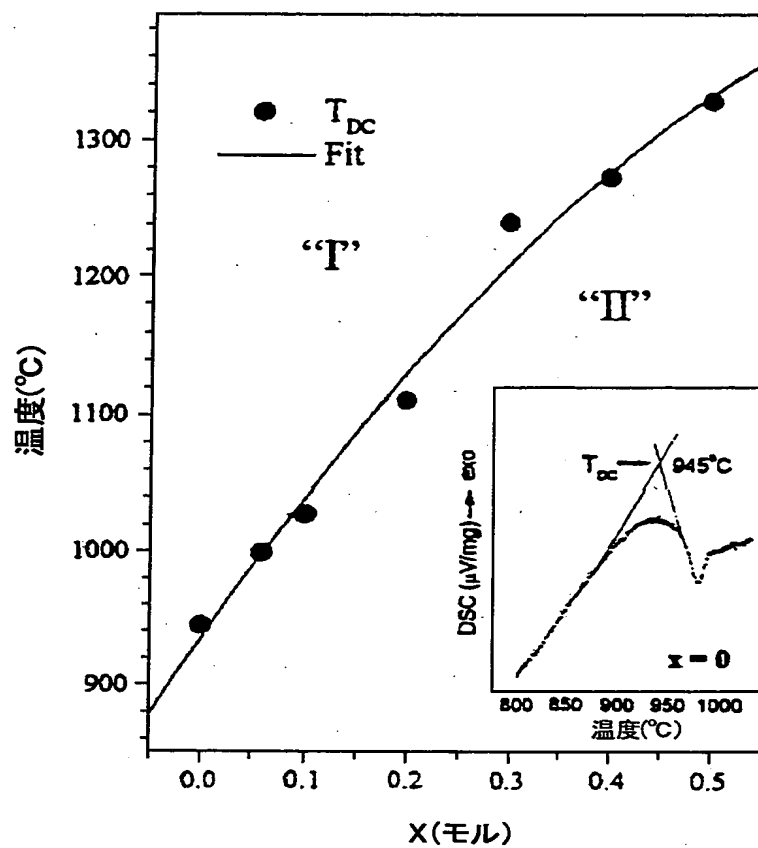
本発明によれば、従来の誘電体組成物に比べて、非常に低い焼結温度で、高品質係数、高誘電率、および温度係数の安定性が得られると共に、組成によって多様な温度補償特性を有する、優れた高周波誘電特性が、 ZnO 、 MgO 、 CoO 、 NiO 、 TiO_2 などの低価格原料を用いて、実現することができる。また、内部電極として、 Ag 、 Cu 、もしくはこれらの合金、または Ag/Pd 合金を使用することができ、各種の高周波用素子、即ち積層チップキャパシター、積層チップフィルター、積層チップキャパシター／インダクター複合素子、並びに低温焼結基板、共振器およびフィルターまたはセラミックアンテナとして使用することができる。特に、本発明は、低温焼結組成物として、従来よりも数倍以上の品質係数が得られ、さらに請求の範囲の組成物において、優れた高周波特性を有する組成物が無限に近い組み合わせで得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

$(Zn_{1-x}Mg_x)TiO_3$ の相分解温度を Mg の置換量によって示したグラフである。

【図1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		international application No. PCT/KR00/00984
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 C04B 35/46, H01B 3/12 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC7 C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean patents and applications for inventions since 1975 Korean utility models and applications for utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) NPS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-312449 A(MARUWA CERAMIC) 21 NOVEMBER 1994 see the whole document	1 - 6
A	KR 93-0020437 A(KIM KYENG YONG) 04 OCTOBER 1993 see the whole document	1 - 6
A	KR 95-0045810 A(KITECH) 30 NOVEMBER 1995 see the whole document	1 - 6
A	KR 96-0050579 A(KAIST) 31 OCTOBER 1996 see the whole document	1 - 6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 JANUARY 2001 (22.01.2001)		Date of mailing of the international search report 29 JANUARY 2001 (29.01.2001)
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Industrial Property Office Government Complex-Taejeon, Dunsan-dong, So-ku, Taejeon Metropolitan City 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Soon Chil Telephone No. 82-42-481-5560

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA03 AA11 AA22 AA23
AA26 AA28 AA30 BA09 GA01
GA03 GA04 GA09 GA11
5E001 AB03 AE00 AE03 AE04
5G303 AA01 AA02 AA04 AB15 CA01
CB09 CB17 CB23 CB35 CB38
CC03